

EP 38017 (1)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 015 020
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80200096.8

(51) Int. Cl.³: C 23 F 7/08

(22) Anmeldetag: 05.02.80

(30) Priorität: 14.02.79 DE 2905535

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.09.80 Patentblatt 80/18

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR SE

(71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt M.1(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE SE

(71) Anmelder: Société Continentale Parker
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy(FR)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE FR

(72) Erfinder: Oppen, Dieter, Dr. Chem.
Kolpingstrasse 11
D-8054 Rodgau 6(DE)

(72) Erfinder: Lampatz, Karl
Dornbachstrasse 35
D-6370 Oberursel(DE)

(70) Vertreter: Fischer, Ernst, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(54) Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen sowie dessen Anwendung auf die Behandlung von Aluminiumoberflächen.

(57) Bei einem Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen zur anschließenden Beschichtung mit organischen Überzügen, wie Lacken, Klebern und Kunststoffen, wird ein Phosphatüberzug aufgebracht, indem man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungsflüssigkeit, die mindestens 2-wertige Kationen enthält, benetzt und anschließend den Flüssigkeitsfilm auftröcknet.

Damit Schichten erhalten werden, die nicht toxisch sind, sich aber dennoch durch guten Korrosionsschutz sowie gute Haft- und Haftvermittlungseigenschaften auszeichnen, werden Phosphatierungsflüssigkeiten eingesetzt, die einen pH-Wert von 1,5 bis 3,0 besitzen, chromfrei sind und neben Metallphosphat lösliche Molybdat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und/oder Tantalat-Ionen enthalten. Weiterhin kann die Phosphatierungsflüssigkeit Fluorid, Reduktionsmittel, Kieselsäure, organisches Polymer enthalten.

Das Behandlungsverfahren ist insbesondere für die Vorbehandlung von Aluminium, vorzugsweise in Blech- oder Bandform, bestimmt.

EP 0 015 020 A1

A 6623

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
6000 Frankfurt/M. 1

7. Februar 1979
DROZ/LWÜ

Prov. Nr. 8374 M

Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen sowie
dessen Anwendung auf die Behandlung von Aluminium-
oberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbereitung von
Metalloberflächen zur anschließenden Beschichtung mit
5 organischen Überzügen durch Aufbringen eines Phosphatüber-
zuges mittels Benetzen mit einer mindestens 2-wertige Kationen-
enthaltenden Phosphatierungs-Flüssigkeit und anschließendes
Auftrocknen des Flüssigkeitsfilmes sowie dessen Anwendung
auf die Behandlung von Aluminiumoberflächen.

10 Für die chemische Oberflächenbehandlung von Metallen, bei-
spielsweise als Vorbereitung für den Auftrag von Lacken,
Kleben und Kunststoffen, gewinnen die sogenannten Dreistufen-
Verfahren zunehmend an Bedeutung. In der ersten Stufe wird
15 die Metalloberfläche gereinigt, um sie von Öl, Schmutz und
Korrosionsprodukten zu befreien. Die zweite Stufe stellt eine
Spülung mit Wasser dar, wobei Chemikalienreste aus der ersten
Stufe von der Metalloberfläche entfernt werden. In

der dritten Stufe schließlich wird die Metalloberfläche mit einer wäßrigen chemischen Reaktionslösung benetzt und der Flüssigkeitsfilm aufgetrocknet.

- 5 Durch das vorstehend geschilderte Verfahren wird auf dem Metall ein dünner, nichtmetallischer Überzug gebildet, der bei entsprechend gewählter Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit und Reaktionsbedingung die Oberflächenqualität entscheidend verbessern kann. So können sich z.B. Überzüge aus Lacken, Klebern und Kunststoffen durch eine wesentlich größere Haftung und einen beachtlich erhöhten Korrosionsschutz auszeichnen, wenn sie auf derartig vorbehandeltem Metall aufgebracht werden.
- 10
- 15 In der DE-AS 17 69 582 ist beispielsweise ein Verfahren beschrieben, bei dem eine wäßrige Lösung, die sechswertiges Chrom, dreiwertiges Chrom, Alkaliionen und Siliciumdioxid in bestimmten Mengenverhältnissen enthält, auf dem Metall aufgetrocknet wird. Die gebildeten Überzüge sind z.B. als elektrische Isolation, als Korrosionsschutz und als Haftgrund für Lacke und dergleichen gut geeignet.
- 20

Aus der US-PS 2 030 601 ist ein anderes Verfahren bekannt, bei dem auf Eisenoberflächen hochkonzentrierte wäßrige Lösungen mit 10 bis 20 Gew.-% Phosphorsäure, 10 bis 15 Gew.-% Natriumdichromat, gegebenenfalls unter Zusatz von Kieselsäure, aufgebürstet und anschließend aufgetrocknet werden. Diese Behandlung dient zum Schutz gegen Rostbildung.

25

30 Weiterhin ist es bekannt, Überzüge auf Metalloberflächen mit Hilfe von Überzugsmitteln herzustellen, die eine Verbindung des sechswertigen Chroms und einen polymeren organischen Stoff enthalten (sogenannte Primer) und anschließend aufgetrocknet bzw. eingebrannt werden (AT-PS 197 164).

Allen vorgenannten Verfahren ist der Nachteil gemeinsam, daß infolge der Anwesenheit von 6-wertigem Chrom besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Applikation des Überzugsmittels und der Handhabung des beschichteten Metalles erforderlich sind und daß bei Verwendung derartig beschichteter Metalle als Behältermaterial für Lebensmittel und Getränke eine Beeinflussung des Behälterinhaltes nicht auszuschließen ist. Sofern die Überzugsmittel organische Bestandteile aufweisen, ist ein weiterer Nachteil die geringe Standzeit (Topfzeit) der Behandlungsflüssigkeiten.

Um die mit der Verwendung von 6-wertiges Chrom enthaltenden Behandlungsflüssigkeiten verbundenen Nachteile zu vermeiden, ist es bereits bekannt, die gereinigte Metalloberfläche, insbesondere von Eisen, Zink und Aluminium, mit einer sauren wäßrigen Lösung, die Chrom-III-Ionen, Phosphationen und feinverteilte Kieselsäure, gegebenenfalls auch Acetat-, Maleinat-, Zink- und/oder Manganionen, enthält, zu benetzen und den Lösungsfilm aufzutrocknen (DE-OS 27 11 431). Obgleich dieses Verfahren gegenüber den vorgenannten erhebliche Vorteile aufweist, ist nachteilig, daß bei Verwendung der beschichteten Metalle als Behältermaterial eine gewisse Beeinflussung von Lebensmitteln und Getränken infolge des Chrom-III-Gehaltes der Schicht nicht gänzlich auszuschließen ist und daß die Behandlungsflüssigkeit durch Bildung von schwerlöslichem Chromphosphat zur Instabilität neigt.

Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile vermeidet und dennoch einfach und ohne zusätzlichen Aufwand durchführbar ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet

wird, daß die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die einen pH-Wert von 1,5 bis 3,0 aufweist, chromfrei ist und neben Metallphosphat lösliche Molybdat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und/oder Tantalat-Ionen enthält.

Die Benetzung der Metalloberfläche kann z.B. durch Tauchen und anschließendes Abtropfenlassen, Übergießen und Abschleudern, Bürsten, Spritzen mit Preßluft, air-less und auch elektrostatisch, Sprühen, Aufwalzen mit strukturierten und glatten Walzen im Gleichlauf und Gegenlauf erfolgen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Phosphatierungsflüssigkeit kann modifiziert werden, indem zusätzlich einfache oder komplexgebundene Fluoridionen, wie Fluotitanat, Fluozirkonat, Fluostannat, Fluoborat und/oder Fluosilikat zugegeben werden. Hierdurch wird eine erhöhte Verbesserung der Verankerung infolge eines entsprechenden Beizangriffes auf die Metalloberfläche erzielt.

Vorzugsweise werden Metallphosphate eingesetzt, in denen die kationische Komponente des Metallphosphats durch Kalzium, Magnesium, Barium, Aluminium, Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt und/oder Mangan gebildet wird. Sie bilden in einfachster Weise festhaftende tertiäre Phosphate.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, der Phosphatierungsflüssigkeit reduzierende Substanzen, insbesondere aus der Gruppe Aldehyd, Oxycarbonsäure, Hydrazin, Hydroxylamin und/oder Hypophosphit, zuzusetzen. Die Zusatzmenge sollte dabei vorzugsweise mindestens ein Reduktionsäquivalent betragen. Ein Reduktionsäquivalent bedeutet hierbei die Reduktionsmittelmenge, die in der Lage ist, die Wertigkeit der eingebrachten Molybdat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und/oder Tantalat-Ionen um eine Wertigkeitsstufe, also z.B. von Mo VI zu Mo V, zu ver-

ringern. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß einzelne Reduktionsmittel innerhalb eines Moleküls mehrere zur Reduktion befähigte Gruppen besitzen können.

- 5 Eine weitere vorzugsweise Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, Phosphatierungsflüssigkeiten einzusetzen, die zusätzlich feinverteilte Kieselsäure und/oder dispergierbare, filmbildende organische Polymere, wie Polyacrylat, enthalten. Als Quelle für die feinverteilte Kieselsäure haben sich bei-
- 10 spielsweise pyrogen aus Siliciumtetrachlorid gewonnene Kieselsäure oder im wäßrigen Medium aus Alkalisilikaten gefällte Kieselsäure bewährt. Wesentlich ist dabei die geringe Korngröße der Kieselsäure, da durch sie eine gleichmäßige, stabile Suspendierung in der wäßrigen, sauren Reaktionsflüssigkeit
- 15 gewährleistet ist. Als organische Polymere können die in der Lackherstellung üblichen verwendet werden.

- Der Zusatz der vorgenannten Stoffe dient insbesondere der Verdickung der Phosphatierungsflüssigkeit und stellt damit
- 20 eine der Möglichkeiten zur Regelung der Dicke des aufzubringenden Flüssigkeitsfilmes dar. Der Zusatz organischer Polymere wirkt sich in einzelnen von der Folgebehandlung abhängigen Anwendungsfällen vorteilhaft auf die Haftvermittlung aus.

- 25 Weitere bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit zu benetzen, in der das Molverhältnis von Metallphosphat (gerechnet als $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) zu Molybdat-, Wolframat-, Niobat-, Tantalat- und/oder Vana-
- 30 dat-Ion (gerechnet als MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) im Bereich von 1 : (0,4 bis 0,01) und/oder in der das Molverhältnis von Metallphosphat (gerechnet als $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) zu Kieselsäure (gerechnet als SiO_2) zu Fluorid (gerechnet als $(\text{Me}^{n+F_{n+2}})^{2-}$) im Bereich von 1 : (0,2 bis

5,0) : (0,04 bis 2,0) und/oder in der das Gewichtsverhältnis Metallphosphat (gerechnet als $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) zu Polymer im Bereich von 1 : (0,1 bis 2,0) liegt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Flüssigkeiten enthalten die
5 Komponenten vorzugsweise in einer solchen Menge, daß sie einen Abdampfdruckstand von 5 bis 150 g/l aufweisen. Bei der Benetzung wird vorzugsweise mit einer Flüssigkeitsfilmmenge zwischen 2,5 und 25 ml/m² Werkstückoberfläche gearbeitet. Besonders gute anwendungstechnische Ergebnisse werden erzielt,
10 wenn der Film der Phosphatierungsflüssigkeit derart bemessen wird, daß nach dem Auftrocknen ein Schichtgewicht von 0,03 bis 0,6 g/m² erhalten wird. Die sich an die Benetzung der Metalloberfläche anschließende Auftrocknung kann im Prinzip bereits bei Raumtemperatur erfolgen. Bessere Ergebnisse werden allerdings bei höheren Temperaturen erreicht,
15 wobei vorzugsweise Temperaturen zwischen 50 und 100 °C gewählt werden.

Die metallischen Werkstücke können in unterschiedlichster
20 Form, z.B. als Formkörper, Rohr, Stange, Draht, vorzugsweise aber als Blech oder Band, zum Einsatz kommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist für eine Vielzahl von Metallen und Metallegierungen geeignet. Ein besonderer Anwendungsfall liegt in der Behandlung von Metalloberflächen aus Eisen, Zink bzw. Legierungen hiervon. Von herausragender Bedeutung ist jedoch das erfindungsgemäße Verfahren für die Beschichtung von Oberflächen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen. Beim letztgenannten Anwendungsfall ist es
25 zweckmäßig, die generell erforderliche Reinigung mit einer schwefel- oder phosphorsauren Lösung, die auch Tenside, insbesondere nichtionogener Art, und gegebenenfalls Fluoridionen enthalten kann, im pH-Bereich von 1,0 bis 2,5 vorzu-
30

nehmen. Hierdurch wird eine besonders saubere, von Metalloxid, insbesondere Magnesiumoxid, freie Oberfläche erhalten, die sich auf die Haftung der anschließend aufzubringenden Phosphatschicht positiv auswirkt.

5

Die wesentlichsten Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß die erhaltenen Schichten nicht toxisch sind, hohen Korrosionsschutz und gute Haft- und Haftvermittlungseigenschaften besitzen und daß die Behandlungsfähigkeit stabil ist, d.h. nicht durch Reaktion oder Ausfällung von Bestandteilen eine Veränderung in der Zusammensetzung erfährt. Außerdem weist das Verfahren keine Abwasserprobleme auf.

10

15

Die an das erfindungsgemäße Verfahren sich anschließende Folgebehandlung besteht insbesondere im Auftrag von Lacken, Klebern oder Kunststoffen, der in der hierfür üblichen Weise erfolgen kann.

20

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

25

In sämtlichen Beispielen wurde Aluminiumband mittels einer Walzenbeschichtungsmaschine mit den nachfolgend näher beschriebenen Phosphatierungsflüssigkeiten benetzt. Die Auftrockentemperatur war jeweils 80 °C. Vor der Walzenbeschichtung war das Aluminiumband in einer Lösung, enthaltend

30

5 g/l Schwefelsäure (96 %)
0,5 g/l äthoxyliertes Alkylphenol
0,05 g/l Flußsäure (100 %),

die einen pH-Wert von 1,3 aufwies, gereinigt worden.

Für acht Ausführungsbeispiele sind die Gehalte der einzelnen Behandlungsflüssigkeiten an wirksamen Substanzen sowie die pro Quadratmeter aufgebrachte Flüssigkeitsmenge in ml, der Abdampfrückstand der Behandlungsflüssigkeit in g/l und das erhaltene Schichtgewicht in mg/m^2 Oberfläche tabellarisch zusammengestellt.

Die so vorbehandelten Proben wurden mit einem Vinyl- und einem Epoxi-Phenolharz-Lack beschichtet und auf Haftung im Biegetest sowie auf Korrosionsbeständigkeit im Pasteurisiertest geprüft. Es wurden hierbei technologische Werte gefunden, die im Vergleich zum Einsatz von Lösungen auf Basis Cr-III/SiO_2 mindestens gleichwertige, zum Teil sogar bessere Ergebnisse der erfindungsgemäßen Arbeitsweise auswiesen.

Beispiel	1.	2	3	4	5	6	7	8
	[g/l]							
PO ₄	30	20	40	40	20	20	20	10
Al	2,7	--	--	--	--	--	--	--
Zn	--	6,5	--	--	6,5	--	6,5	3,25
Mg	--	--	2,6	2,6	--	2,6	--	--
Mn	--	--	--	5,5	--	--	--	--
Co	--	--	--	--	--	5,5	--	--
Ni	--	--	5,5	--	5,5	--	--	--
Molybdat	--	--	5,0	--	--	2,5	--	0,5
Wolframat	--	--	--	--	--	--	--	--
Vanadat	3,3	--	--	0,5	--	--	--	--
Fluorid, Art	--	H ₂ TiF ₆	HBf ₄	H ₂ ZrF ₆	H ₂ SiF ₆	H ₂ TiF ₆	HBf ₄	HBf ₄
und Menge [g/l]	--	1,6	8,8	2,4	14,4	16,4	10,4	5,2
Reduktionsmittel, Art	Glucose	Ascorbinsäure	Hydratzin	Natriumhypophosphit	Glucose	Hydroxylamin	Acetaldehyd	Acetaldehyd
und Menge [g/l]	5,0	5,0	1,0	3,0	5,3	2,5	6,0	6,0
SiO ₂	6,0	1,2	--	2,4	12,0	3,0	12,0	6,0
Polyacrylat	--	--	--	--	--	--	10,6	10,6
Flüssigkeitsmenge [ml/m ²]	8,0	4,0	8,0	2,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Abdampfdruckstand [g/l]	44,5	31,0	61,0	56,0	66,0	50,0	60,0	36,0
Schichtgewicht [mg/m ²]	356	124	488	112	528	400	480	288

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen zur anschließenden Beschichtung mit organischen Überzügen durch Aufbringen eines Phosphatüberzuges mittels Benetzen mit einer mindestens 2-wertige Kationen enthaltenden Phosphatierungsflüssigkeit und anschließendes Auftrocknen des Flüssigkeitsfilms, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die einen pH-Wert von 1,5 bis 3,0 aufweist, chromfrei ist und neben Metallphosphat lösliche Molybdat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und/oder Tantalat-Ionen enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die zusätzlich einfache oder komplexgebundene Fluoridionen, wie Fluotitanat, Fluozirkonat, Fluostannat, Fluoborat und/oder Fluosilikat enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, in der die kationische Komponente des Metallphosphats durch Kalzium, Magnesium, Barium, Aluminium, Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt und/oder Mangan gebildet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die zusätzlich eine reduzierende Substanz, insbesondere aus der Gruppe Aldehyde, Oxycarbonsäuren, Hydrazin, Hydroxylamin und/oder Hypophosphit, vorzugsweise in Mengen mindestens eines Reduktionsäquiva-

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit
einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die zu-
sätzlich feinverteilte Kieselsäure enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit
einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, die zu-
sätzlich ein dispergierbares, filmbildendes organisches
Polymer, wie Polyacrylat, enthält.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit
einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, in der
das Molverhältnis von Metallphosphat (gerechnet als
 $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) zu Molybdat-, Wolframat-, Vanadat, Niobat-
und/oder Tantalat-Ion (gerechnet als MoO_3 , WO_3 ,
 V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) im Bereich von 1 : (0,4 bis 0,01)
liegt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit
einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, in der
das Molverhältnis von Metallphosphat (gerechnet als
 $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) zu Kieselsäure (gerechnet als SiO_2) zu
Fluorid (gerechnet als $(\text{Me}^{n+}\text{F}_{n+2})^{2-}$) im Bereich von
1 : (0,2 bis 5,0) : (0,04 bis 2,0) liegt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit
einer Phosphatierungsflüssigkeit benetzt wird, in der
das Gewichtsverhältnis Metallphosphat (gerechnet als
 $\text{Me}^{n+}(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$) zu Polymer im Bereich von 1 : (0,1 bis 2,0)
liegt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Film der Phosphatierungsflüssigkeit derart bemessen wird, daß nach dem Auftrocknen ein Schichtgewicht von 0,03 bis 0,6 g/m² erhalten wird.
- 5
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Auftrocknung des Flüssigkeitsfilms bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C erfolgt.
- 10
12. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 auf die Vorbehandlung von Aluminium.
- 15
13. Anwendung nach Anspruch 12 mit der Maßgabe, daß die Aluminiumoberfläche zuvor mit einer sauren wäßrigen Lösung gereinigt worden ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0015020

Nummer der Anmeldung

EP 80200096.8

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) 3
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>AT - B - 280 729</u> (METALLGESELLSCHAFT) + Gesamt + & DE-A-1 900 527 ---	1, 2, 4	C 23 F 7/08
	<u>AT - B - 220 910</u> (METALLGESELLSCHAFT) + Gesamt + ---	1, 4	
	<u>DE - A1 - 2 627 681</u> (I.C.I.) + Seiten 9-11 + ---	1, 6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) 3
	<u>DE - B2 - 1 521 884</u> (METALLGESELLSCHAFT) + Gesamt + ----	1, 2	C 23 F
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
WIEN	10-04-1980		SLAMA